UEBER DIE EINWIRKUNG CONC. SCHWEFELSÄURE AUF OELSÄURE RESP. DEREN TRIGLYCERIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

ADOLF CARL GEITEL

AUS GOUDA IN HOLLAND.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0067

Die Methoden zur Verseifung der Fette, sei es durch Kalk, durch Wasser oder durch concentrirte Schwefelsäure, wurden bei Gelegenheit der Londoner Industrie-Ausstellung im Jahre 1862 durch Prof. Stas einer eingehenden vergleichenden Untersuchung unterzogen.

In einem sehr ausführlichen Berichte über dieselbe[1]) findet sich über die Verseifung der Fette durch concentrirte Schwefelsäure und nachherige Destillation der abgeschiedenen Fettsäuren auf S. 368 das Folgende:

„Le procédé de la destillation ne produisant guère que vingt-huit à trente p. c. d'acide liquide, la diminution et la valeur est peu sensible en égard à l'augmentation considérable de la production des acides solides, dont la valeur dépasse du double celle de l'acide liquide."

Die Vortheile dieser Fabrikationsmethode scheinen ihm so grosse, dass er fortfährt:

„Que les industriels autrichiens, français et italiens, qui n'ont pas encore réalisé ce progrès y réfléchissent, s'ils ne veulent courir des chances ruineuses, ils doïvent s'attacher à transformer au plus tôt leur système de fabrication."

Obige Angaben stützen sich auf Zahlen, welche durch Versuche im Grossen erhalten wurden. Im Folgenden finden sich dieselben kurz zusammengestellt:

Durch Verseifung mit Kalk erhielt man:

aus Talg 93 %—94 % Fettsäuren, wovon 45%—47 % fest, d. h. Kerzenmaterial; aus Palmöl 93%—97 % Fettsäuren mit 45%—47 % Kerzenmaterial.

Durch Verseifung mit conc. Schwefelsäure und Destillation der abgeschiedenen Fettsäuren erhielt man:

[1]) Rapports belges sur l'exposition universelle de Londres en 1862.

aus Talg 84%—85% Fettsäuren mit 60%—64% Kerzenmaterial;
aus Palmöl 90%—91% Fettsäuren mit 61%—62% Kerzenmaterial.

Diese mit der grössten Sorgfalt und einem enormen Zeitaufwande gewonnenen Zahlen sind nicht ohne Weiteres mit einander vergleichbar, da bei Berechnung derselben der Fabrikationswerth der Rohmaterialien, d. h. deren Wasser-, resp. Schmutzgehalt, deren Gehalt an noch unzersetzten Triglyceriden und der Gehalt an festen Fettsäuren, gegeben durch den Erstarrungspunkt derselben[1]), ganz ausser Acht gelassen ist. Immerhin lassen diese Zahlen noch deutlich genug erkennen, dass man durch Verseifung mit Schwefelsäure wohl eine geringere Gesammtausbeute erzielt, und dass dieser gegenüber eine Mehrausbeute von 15%—17% an Kerzenmaterial steht. Ueber diese Vermehrung der festen Fettsäuren durch conc. Schwefelsäure, welche natürlich auf Kosten der flüssigen, d. h. der Oelsäure stattfindet oder allgemeiner über die Ueberführung der Oelsäure in eine feste Fettsäure, welche zur Fabrikation von Kerzen geeignet ist, finden sich seit lange Angaben in der technisch-chemischen Literatur.

Der erste, welcher die Natur der Fette erkannte und klarstellte, war Chevreul, und in seinen Arbeiten ist auch die Idee der Verseifung der Fette durch conc. Schwefelsäure zu suchen. Ueber die Veränderung, welche die Fette bei dieser Einwirkung erleiden, berichtet zuerst Fremy[2]). Nach ihm entstehen dabei acides sulfomargarique et sulfoléique, welche durch Kochen mit Wasser in acides métamargarique — 50° Schmelzpunkt — hydromargarique — 60° Schmelzpunkt — hydromargaritique — 68° Schmelzpunkt — und in zwei flüssige acides métaoléique und hydroléique zerlegt werden. Nach Müller[3]) kann man aus Rapsöl eine gute feste Seife erhalten, wenn man dieses erst mit Salpetersäure und Eisen behandelt. Cramer[4]) sowie Tribouillet und Masse[5]) lassen je nach der Natur der Rohstoffe

[1]) Beiträge zur Untersuchung der Fette von H. Yssel de Schepper u. A. Geitel, Dingl. Journ. (1882) **245**, 295.
[2]) Ann. Chim. **65**, 113.
[3]) Dingl. Journ. **138**, 305.
[4]) Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt **1857** S. 76.
[5]) Dingl. Journ. **119**, 126; **120**, 302.

15%—22% Schwefelsäure bei 55°—58° 12—14 Stunden auf Fett einwirken. Wagner[1]) theilt ausführliche Versuche mit zur Ueberführung von Oelsäure in feste Fettsäuren:

a) In Elaïdinsäure durch salpetrige Säure, durch Königswasser oder Chlorkalk und durch Schwefelsäure in Gegenwart von Braunstein oder chromsauren Salzen.

b) In Palmitinsäure durch Schmelzen mit Aetzkali.

Auch tritt Wagner entschieden der Ansicht entgegen, dass durch schweflige Säure aus Oelsäure feste Fettsäuren entständen. Im Jahre 1859 erhielt Tilghman[2]) ein Gewerbeprivilegium auf Herstellung von Kerzenmaterial aus Oelsäure durch Anwendung von schwefliger Säure bei 260°. Diese Idee findet sich auch bei den Verfahren von Jacquelain[3]) Cumbacères[4]) und Brudenne[5]), welch' letzterer die schweflige Säure in dem Fett selbst erzeugt, indem er diesem vor der Behandlung mit conc. Schwefelsäure feine Kohle beimischt; auf diese Weise will er 75% fester Fettsäuren erhalten haben. Wilson[6]), den Process besser einsehend, liess die Kohle fort und theilt mit, die grösste Ausbeute an festen Fettsäure werde bei einer Einwirkungstemperatur von 250° erzielt. Entgegen allen bisherigen Angaben ist nach Bolley und Bergmann[7]) der Grund der Mehrausbeute nicht in der Einwirkung der Schwefelsäure, sondern in der hohen Destillationstemperatur zu suchen, da sich bei dieser Kohlenwasserstoffe bilden, welche die Ausbeute an Kerzenmaterial vermehren. Nach Kraut[8]) ist diese Frage aber entschieden durch Bornemann beantwortet, welcher aus Oelsäure eine braune feste Masse erhielt, welche 27,5° Schmelzp. hatte. Dann blieb die Frage längere Zeit unbearbeitet, und der erste, welcher die Einwirkung oder

---

[1]) Wagner's Jahresber. **1857**, S. 455.
[2]) Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt **1859**, S. 626.
[3]) Dingl. Journ. **152**, 80.
[4]) Compt. rend. **50**. 1144.
[5]) Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt **1863**, S. 462.
[6]) Rep. of patent. invent. **1861**, S. 18.
[7]) Dingl. Journ. **179**, 463.
[8]) A. W. Hofmann's Ausstellungsbericht **1877**, S. 314.

besser die Zersetzung der entstandenen Produkte in eine chemische Gleichung brachte, war Müller-Jacobs.[1]) Es ist die folgende:

$$2C_{17}H_{34}SO_3HCOOH + 3H_2O$$
$$= C_{17}H_{35}COOH + C_{17}H_{33}OCOOH + 2H_2SO_4,$$

und wie aus dem Patent hervorgeht, nimmt er an, dass die bei niedriger Temperatur entstehende Oelsäuresulfosäure sich durch Kochen mit Wasser in zwei Richtungen spaltet. Einmal entsteht aus der ungesättigten Sulfosäure eine von Müller-Jacob Stearinsäure genannte feste Säure vom Schmelzpunkt 70,6° und weiter eine flüssige Oxyoleïnsäure. In einer späteren Arbeit giebt Müller-Jacobs[2]) die folgenden Gleichungen für die Entstehung der obigen Sulfosäure:

1. Aus Oelsäure

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{34}SO_3O_2 + H_2O.$$

2. Aus Triglyceriden

$$(C_{18}H_{33}O)_3C_3H_5O_3 + 3H_2SO_4 = 3C_{18}H_{34}SO_5 + C_3H_8O_3.$$

Obgleich nun Müller-Jacob in diesen Gleichungen die Entstehung einer Oelsäuresulfosäure beibehält, so lässt er doch auch hier eine gesättigte Oxystearinsäure neben Oxyoleïnsäure entstehen:

$$2C_{18}H_{34}SO_5 + H_2O = C_{18}H_{34}O_3 + C_{13}H_{36}O_3 + 2H_2SO_4.$$

Es sei hier angeführt, dass eine Zersetzung eines Triglycerides im Sinne obiger Gleichung durch concentrirte Schwefelsäure, selbst bei einem sehr grossen Ueberschuss der letzteren, mir nur nach stundenlangem Kochen gelingen wollte, eine Thatsache, die den Stearinfabrikanten nur zu gut bekannt ist. Fast gleichzeitig mit diesen Arbeiten erschienen die dasselbe Thema behandelnden Abhandlungen von Liechti und Suida.[3]) Dieselben nehmen bei Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Triglyceride, welche sie hauptsächlich studirten, die Entstehung einer Verbindung:

$$C_{42}H_{74}O_{12}S = C_{18}H_{33}O_3C_3H_5(OH) - SO_4 - C_3H_5(OH)C_{18}H_{33}O_3$$

---

[1]) D. R. P. Nr. 17264.

[2]) Dingl. Journ. **251**, 449. 547; **254**, 302.

[3]) Mittheil. d. techn. Gewerbemuseums, Wien **1883** Nr. 2 S. 7.

an, und nennen dieselbe Monoxyoleïnglycerinschwefelsäureester. Auch beschreiben Liechti und Suida, obgleich wegen Mangels an Säurehydroxylgruppen eine Salzbildung bei obiger Constitutionsformel ausgeschlossen scheint, zwei Salze als Repräsentanten zweier Reihen, nämlich ein Cu_2-haltiges, wahrscheinlich basisches und ein Ba-haltiges, normales Salz. Durch Zersetzung dieses Esters durch Alkalien, durch Essigsäureanhydrid — Versuche, Acetylverbindungen herzustellen, gaben kein Resultat — durch Behandeln mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung, um aus dem Ester einen Aethyläther zu bereiten, führten auch nur zur Zersetzung des Esters, die sich nach Liechti und Suida allgemein in folgende Gleichung zusammenfassen lässt:

$$C_{42}H_{78}O_{12}S + 4H_2O = 2C_{18}H_{34}O_3 + 2C_3H_8O_3 + H_2SO_4.$$

Die neben Glycerin und Schwefelsäure hierbei entstehende Fettsäure von 56°—58° Schmelzp. ist nach ihnen einheitlicher Natur, nämlich Oxyölsäure, und über den Verlauf des Processes sagen sie das Folgende:

Durch conc. Schwefelsäure wird aus dem Triglycerid Monoglycerid und freie Fettsäure; das erstere bildet mit der Schwefelsäure einen Ester, und dieser wird nun, ebenso wie die freie Oelsäure, durch Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Säure nach folgenden Gleichungen oxydirt:

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{34}O_3 + H_2O + SO_2$$

und
$$C_{18}H_{33}O_2C_3H_5(OH) - SO_4 - C_3H_5(OH)C_{18}H_{33}O_2 + 2H_2SO_4 = 2H_2O + 2SO_2 + C_{18}H_{33}O_3 \cdot C_3H_5(OH) - SO_4 - C_3H_5(OH)C_{18}H_{33}O_3.$$

Für die Gesammteinwirkung geben sie folgende Gleichung:

$$2C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 7H_2SO_4 = C_{42}H_{78}O_{12}S + 6SO_2 + 4H_2O + 4C_{18}H_{34}O_3.$$

Diese etwas gezwungen erscheinenden Gleichungen werden in einer späteren Arbeit[1]) dahin verändert, dass sie nun, wie es scheint, die Entstehung eines Monoxystearinglycerinschwefelsäureesters neben freier Oxystearinsäure annehmen:

[1]) Mittheil. d. techn. Gewerbemuseums, Wien **1884**, S. 59.

$$2C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 7H_2SO_4 + 8H_2O$$
$$= C_{42}H_{82}O_{12}S + 4C_{18}H_{36}O_3 + 6H_2SO_4.$$

Auch scheinen sie nun die Bildung der bei diesem Processe häufig auftretenden schwefligen Säure als nebensächlich aufgegeben zu haben und erklären die Entstehung der Oxysäuren nun nicht mehr durch Oxydation mittelst Schwefelsäure, sondern indem sie eine directe Anlagerung von Schwefelsäure eintreten lassen.

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{35}OSO_2OHO_2.$$

Gegen diese auch von Müller-Jacobs bestrittenen Angaben richten sich auch die Mittheilungen von Ssabanejew[1]), welcher wohl eine Addition annimmt, welche aber so verläuft, dass dabei eine Oxysulfoölsäure entsteht. Dass diese sich durch Kochen mit Wasser unter Bildung der bei 79°—80° schmelzenden Oxystearinsäure zersetzt, ist bei der grossen Beständigkeit der Sulfosäuren im Allgemeinen ebenso unwahrscheinlich, als es wahrscheinlich wäre, dass, falls solche Zersetzung vielleicht durch Schmelzen mit Kali zu erreichen wäre, diese so verliefe, dass unter Austausch der Sulfogruppe gegen eine Hydroxylgruppe eine Dioxystearinsäure erhalten würde. Bisher aber ist die Darstellung derselben auf diesem Wege nicht gelungen.

Wie aus dem bisher Angeführten hervorgeht, sind die Ansichten über die Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf Oelsäure, resp. auf deren Triglyceride sehr verschieden, nicht weniger aber weichen dieselben von einander ab in Bezug auf die aus den Einwirkungsprodukten durch Kochen mit Wasser erhaltenen Fettsäuren.

Um diese Widersprüche aufzuklären, unternahm ich auf Veranlassung des Directors hiesiger Kerzenfabrik, des Hrn. Dr. H. Yssel de Schepper die folgende Untersuchung.

Darstellung und Beschreibung des verwendeten Rohmaterials.

Zur Darstellung reiner Oelsäure wurde Talg von einem Erstarrungspunkt der Fettsäuren von ungefähr 40°, soge-

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **1885** S. 35. 49. 87. 99. (Man vergl. übrigens auch Saytzeff's Abhandlung über Oxystearinsäuren, Journ. f. pr. Chem. [2] **35**, 369. D. Red.)

nanntes Margarin, durch Kochen mit Alkali in Seife verwandelt. Das Fortschreiten der Verseifung wurde in der Weise untersucht, dass man aus einer Probe der Seifenlösung die Fettsäuren mit Salzsäure abschied, diese in Alkohol löste und nun mit Ammoniak übersättigte. Spuren noch unverseiften Fettes geben sich durch eine deutliche Trübung leicht zu erkennen. Nachdem alles Fett in Seife verwandelt, wurde diese durch Salzsäure zersetzt; die abgeschiedenen Fettsäuren wurden wiederholt mit warmen Wasser gewaschen, in Kuchen gegossen und nach dem Erkalten sehr langsam abgepresst. Die so erhaltene Oelsäure wurde durch mehrmaliges Krystallisirenlassen bei ungefähr 3° und Abpressen des erhaltenen Breies durch eine mit Eis gekühlte Filterpresse von den letzten Spuren fester Fettsäuren befreit. Sie bildete alsdann eine hellbraune Flüssigkeit, welche einen Erstarrungspunkt von 4,8° und einen Schmelzp. von 13°—14° zeigte.[1]) Ihre Säurezahl[2]) war 200, d. h. 1 Grm. gebrauchte 200 Mgr. KOH zur Neutralisation. Daraus berechnet sich leicht das Molekulargewicht: $M = \frac{56000}{S}$, worin S die Säurezahl. Ihre Jodzahl[2]) wurde zu 892 gefunden, d. h. 1 Grm. absorbirt 892 Mgrm. Jod.

Als Oelsäuretriglycerid wurde ein reines Olivenöl gebraucht, welches ebenfalls durch Abkühlen und Filtriren durch eine kalte Filterpresse von den festen Fettsäuren soviel als möglich befreit war.

Das so erhaltene Glycerid blieb bei 0° vollkommen klar. Es hatte eine Verseifungszahl von 192, d. h. beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge gebrauchte ein Gramm 192 Mgrm. KOH zur Verseifung. Seine Jodzahl wurde zu 840 bestimmt. Die gebrauchte Schwefelsäure war entweder technische von 66° B. — spec. Gew. = 1,836 bei 15° oder chemisch reine concentrirte von 1,841 spec. Gew.

---

[1]) Die im Folgenden angegeben Temperaturen sind alle mit einem Normalthermometer von Baudin in Paris bestimmt. Dasselbe war in $^1/_{10}$° getheilt und trägt die Bezeichnung recuit, d. h. ist erst nach langem Kochen in Schwefeldampf calibrirt und zeigte bei einer wiederholt vorgenommenen Prüfung auch einen wirklich constanten Nullpunkt.

[2]) Siehe Benedict: Fettuntersuchung.

Bestimmung der chemisch gebundenen Schwefelsäure in Gemischen derselben mit Oelsäure, resp. deren Triglycerid.

Oelsäure, deren Formel man unter Berücksichtigung ihres Verhaltens beim Schmelzen mit Aetzkali auch

$$C_{15}H_{31} - CH = CH - COOH$$

schreiben kann, wird sich als ungesättigte Verbindung ähnlich gegen conc. Schwefelsäure verhalten wie z. B. Propylen, Butylen u. s. w.; sie wird je nach Umständen Stearinschwefelsäuren

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(SO_4H) - COOH$$

oder $$C_{15}H_{31} - CH(SO_4H) - CH_2 - COOH$$

bilden, welche Verbindungen durch Kochen mit Wasser vermuthlich leicht in α- resp. β-Oxystearinsäure

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(OH) - COOH$$
$$C_{15}H_{31} - CH(OH) - CH_2 - COOH$$

übergeführt werden könnten. Wären die Stearinschwefelsäuren sehr unbeständig, so würden sich sehr leicht Oxysäuren bilden, welche bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure durch Wasserabspaltung Veranlassung zur Bildung von Anhydriden aus den α-Oxyverbindungen, von Oelsäure aus den β-Oxyverbindungen geben könnten.

Ob unter günstigen Verhältnissen nicht aus je einem Molekül der α- und β-Oxystearinsäure durch Wasseraustritt auch polymere Oelsäuren

$$C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH$$
$$C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH$$

oder $$C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH$$
$$COOH - CH - CH - C_{15}H_{31}$$

entstehen können, ob diese dann identisch mit Elaïdinsäure sein werden, deren Entstehung aus den Salpetrigsäureestern der Oelsäure in folgender Weise vorgestellt werden kann:

$$\begin{aligned} &C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(NO_2) - COOH \\ +\ &C_{15}H_{31} - CH(NO_2) - CH_2 - COOH = \\ &C_{15}H_{31} - CH - CH - COCH \\ &C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH \end{aligned}$$

behalte ich mir vor zu untersuchen.

Da aus Oelsäure und deren Triglyceriden durch Aufnahme von Schwefelsäure leicht lösliche Verbindungen entstehen, so schien es mir zunächst nicht uninteressant, die Menge der zur Bildung dieser Verbindungen nöthigen Schwefelsäure kennen zu lernen.

Bedenkt man nun, dass eine Mischung von einem Molekül Oelsäure mit einem Molekül Schwefelsäure, welche 3n Mgr. KOH zur Sättigung gebraucht, nur 2n Mgr. nöthig hat, sobald eine Bindung im Sinne der Gleichung

$$\begin{aligned} &C_{15}H_{31} - CH = CH - COOH + H_2SO_4 = \\ &C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(SO_4H) - COOH \end{aligned}$$

stattfindet, so giebt die Ermittlung der Säurezahl die Menge der gebundenen Schwefelsäure.

Annehmen muss man dabei erstens, dass der Process nur im Sinne obiger Gleichung verläuft, d. h. dass nicht vielleicht auch neutrale Stearinsäureschwefelsäureester wie z. B.

$$\begin{aligned} &C_{15}H_{31}CH_2 - CH - COOH \\ &\qquad\qquad\quad | \\ &\qquad\qquad SO_4 \\ &\qquad\qquad\quad | \\ &C_{15}H_{31}CH_2 - CH - COOH \end{aligned}$$

entstehen; zweitens dass die entstandenen Stearinschwefelsäuren weder durch die zur Titration mit Kalilauge nöthige Auflösung noch durch die Kalilauge selbst zersetzt werden.

Da aber bei solcher Zersetzung, wie wir vorläufig annehmen wollen, nur gesättigte Verbindungen entstehen, so hat man in der Bestimmung der Jodzahl nach Hübl[1]) ein Mittel, auch im Falle eingetretener Zersetzung die in obiger Weise gebundene, resp. gebunden gewesene Schwefelsäure zu

[1]) Dingl. Journ. **253**, 281.

bestimmen. Die Methode Hübl's wurde in ihrer ursprünglichen Form angewendet, bei jedem Versuch aber ein Controlversuch und die Jodgehaltsbestimmung der Jodlösung gemacht. Der Titer der hierzu gebrauchten Natriumhyposulfitlösung wurde nach Volhard an einer Jodmenge bestimmt, welche in salzsaurer Jodkaliumlösung durch eine Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalte frei gemacht wurde.

a) Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Oelsäure.

In 282 Grm. auf 5° abgekühlte Oelsäure wurden 98 Grm. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,836 langsam unter Umrühren und Abkühlen eingetragen. Die anfangs hellbraune Oelsäure färbte sich unter Erwärmung dunkel und bildete mit der Schwefelsäure ohne Entwicklung schwefliger Säure eine vollkommen gleichmässige, braune, zähe Masse, welche bei starker Abkühlung und namentlich nach längerem Stehen mit feinen Krystallnadeln durchsetzt erscheint. Aus der Luft zieht die Masse schnell Feuchtigkeit an und wird an der Oberfläche durch Bildung vieler Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure trübe. Fügt man zu einer frisch bereiteten Masse wenig Wasser, so scheidet sich zunächst ein auf der verdünnten Schwefelsäure schwimmendes dunkles Oel ab, welches bei fortgesetzter Verdünnung zu Boden sinkt, um sich schliesslich in viel Wasser zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit aufzulösen.

Nach längerem Stehen und dann namentlich bei Abkühlung trübt sich dieselbe durch Ausscheidung feiner seidenglänzender Krystalle, auf welche ich später zurückkomme.

Da, wie bereits oben erwähnt, die Bestimmung der chemisch gebundenen Schwefelsäure durch Titration nur richtige Zahlen ergeben kann, wenn die einmal entstandenen Produkte durch die zur Titration nöthige Verdünnung während der dazu nöthigen Zeit nicht zersetzt werden, so wurden zunächst hierüber Versuche angestellt.

Von einem in oben beschriebener Weise hergestellten Gemische von ungefähr einem Molekül Oelsäure und einem Molekül Schwefelsäure wurden abgewogen:

1. 3,742 Grm. Durch directe Titration mit alkoholischer Kalilauge wurde gefunden, dass sie 1364 Mgrm. KOH zur Sättigung nöthig hatten.

Da obiges Gemisch pro Gramm 426,8 Mgrm. KOH verbraucht, so berechnet sich der Verlust

$= 3{,}742 \times 426{,}8 - 1364 = 1597{,}08 - 1364 = 133{,}08$ Mgrm.

Drückt man dieses in Procenten des Gesammtverbrauchs aus, so findet man hier den Verlust $= \frac{133{,}08}{1597{,}08} \times 100 = 8{,}3\,\%$.

Aehnlich im Folgenden:

2. 4,165 Grm. Aufgelöst in absolutem Alkohol: Sättigungszahl berechnet 1777,6 — gefunden 1564 — Differenz = 213,6 Mgrm. = 11,9%.

3. 4,244 Grm. Aufgelöst in verdünntem Alkohol: Sättigungszahl berechnet 1812,3 — gefunden 1620 — Differenz = 192 Mgr. = 10,5%.

4. 4,722 Grm. Aufgelöst in 100 Ccm. Wasser: Sättigungszahl berechnet 2017,9 — gefunden 1824 — Differenz = 193 Mgrm. = 9,5%.

5. 3,922 Grm. Aufgelöst in 200 Ccm. Wasser, titrirt nach 10 Minuten Kochen: Sättigungszahl berechnet 1673,9 — gefunden 1524 — Differenz 149,9 Mgrm. = 8,9%.

6. 3,841 Grm. Aufgelöst in 200 Ccm. Wasser, titrirt nach 4 Stunden. Sättigungszahl berechnet 1639,3 — gefunden 1488 — Differenz = 151,3 Mgrm. = 9,2%.

Es zeigte sich also, dass sich im Laufe der zu einer solchen Titration nöthigen Zeit nur Differenzen ergeben, welche wohl vernachlässigt werden können, da dieselben auch wohl von einer nicht gut zu erreichenden Gleichmässigkeit des Gemisches und durch Wasseranziehung während der Wägung beeinflusst werden können.

In den obigen Versuchen ergab sich eine Differenz im Mittel von 9,7%; da aber, wenn ein Molekül Oelsäure mit einem Molekül Schwefelsäure zusammentritt, eine Differenz von 33,3% sich ergiebt, so sind in obigem Beispiel $\frac{9{,}7 \times 100}{33{,}3} = 29{,}1\,\%$ der angewendeten Oelsäure in gesättigte Verbindungen durch Schwefelsäureaddition übergeführt.

Um nun die Bedingungen zu erforschen, unter denen diese Zahl möglichst hoch ausfällt, wurden folgende weitere Versuche gemacht.

282 Grm. Oelsäure wurden, wie angegeben, mit 141 Grm. conc. Schwefelsäure gemischt und von dem Gemisch abgewogen und titrirt.

1. 5,417 Grm. Sättigungszahl berechnet 2673,6 — gefunden 2270 — Differenz = 403,6 Mgrm. = 15,1 %. Daraus ergiebt sich, dass $\frac{15,1 \times 100}{33,3} = 45,3\,\%$ der Oelsäure in Reaction getreten sind.

2. 4,321 Grm. Sättigungszahl berechnet 2131,6 — gefunden 1824,4 — Differenz = 307,2 Mgrm. = 14,4 %, resp. wie oben daraus zu berechnen = 43,2 %.

Anstatt diese Berechnung durch Milligramme zu machen, kann man auch die bei der Sättigung von einem Gemisch erhaltene Differenz, ausgedrückt in Kubikcentimeter, theilen durch die zur Sättigung der Oelsäure nöthigen Anzahl Kubikcentimeter und erhält so direct die Procente Oelsäure, welche an Schwefelsäure gebunden sind.

Von einem Gemisch von 40,032 Grm. Oelsäure mit 31,482 Grm. Schwefelsäure wurde abgewogen:

1. 5,147 Grm. Dieselben mussten verbrauchen 14,3 Ccm. Kalilauge für Oelsäure und im Ganzen 73,47 Ccm. Gefunden wurden 63,8 Ccm. — Differenz = 9,6 und somit sind an Schwefelsäure $\frac{9,6 \times 100}{14,3} = 67\,\%$ gebunden.

2. 4,110 Grm. Verbrauch für Oelsäure 11,5 Ccm. Totalverbrauch 60,8 Ccm. Gefunden 52,8 Ccm. — Differenz = 8,0 und somit wie oben $\frac{8,0}{11,5} = 69,9\,\%$ gebunden.

Einen gleichen Einfluss, wie eine grössere Menge Schwefelsäure, übt auch die Concentration aus. Während die bisher gebrauchte Schwefelsäure technische von 66° B. war, verwendete ich für die folgenden Versuche chemisch reine von 1,841 spec. Gew.

Von einem Gemisch von je einem Molekül Oelsäure und Schwefelsäure wurden abgewogen:

2,571 Grm. Verbrauch für Oelsäure 18,9 Ccm. Totalverbrauch 48,9 Ccm. Gefunden 33,0 Ccm. — Differenz = 15,9 und somit wie oben $\frac{15,9 \times 100}{18,9} = 84\,\%$ gebunden.

Von einem ebensolchen Gemisch wurden abgewogen:

3,402 Grm. Verbrauch für Oelsäure 24,8 Ccm., Totalverbrauch 66,77 Ccm. Gefunden 49,2 Ccm. — Differenz = 17,5 und somit wie oben $\frac{17,5 \times 100}{24,3} = 70\,\%$ gebunden.

In welcher Beziehung steht nun die Menge der mit Schwefelsäure gebundenen Oelsäure zur Menge der entstandenen gesättigten Verbindungen?

Diese Frage schien mir umso mehr von Interesse, als auch Ssabanejew angiebt, dass er in Gemischen, welche nur 20% Sulfoverbindungen enthielten, doch bis 70% Oxystearinsäure, resp. deren Anhydrid fand. Diese Angabe lässt sich nur so erklären, dass das von Ssabanejew untersuchte Gemisch bereits sehr lange gestanden hatte, denn wie aus Folgenden zu ersehen, erhielt ich bei frischen Proben eine ziemliche Uebereinstimmung.

Ein Gemisch von 142 Grm. Oelsäure, mit 25 Grm. conc. Schwefelsäure zeigte bei der Titration 47% Oelsäure gebunden als Stearinsäureschwefelsäure.

1,258 Grm. desselben Gemisches, enthaltend 1,0736 Grm. Oelsäure, absorbirten 527 Mgrm. Jod, d. h. enthielten $\frac{527}{900}$ = 0,525 Grm. Oelsäure. Der Rest der Oelsäure, 0,4846 Grm. = 44,7%, ist in gesättigte Verbindungen übergeführt.

Ein Gemisch von je einem Molekül Oelsäure und Schwefelsäure wurde titrirt und zeigte 73% an Schwefelsäure gebunden.

0,6920 Grm. desselben Gemisches = 0,5134 Grm. Oelsäure absorbirten 107 Mgrm. Jod, d. h. enthielten $\frac{107}{900}$ = 0,119 Grm. Oelsäure. Der Rest derselben = 0,3944 Grm., resp. 77% sind gesättigte Verbindungen geworden. Von einem Gemisch (vergl. S. 12), welches 67,0—69,9 der Oelsäure gebunden enthielt, wurden 0,692 Grm. = 0,3815 Grm. Oelsäure abgewogen. Dieselben absorbirten 65 Mgrm. Jod, d. h. enthielten $\frac{65}{900}$ = 0,072 Grm. Oelsäure. Der Rest = 0,3095 Grm. = ca. 81% sind gesättigte Verbindungen.

Zur Aufklärung der erhaltenen Unterschiede an gesättigten Verbindungen in demselben Gemisch, je nachdem man dieselben aus der Säurezahl oder der Jodzahl berechnet, sei hier das Folgende angeführt: Der Unterschied zwischen beiden Zahlen wird um so grösser, je älter die untersuchten Produkte sind, da auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch viel langsamer als beim Kochen mit verdünnten Säuren, eine Spaltung der Stearinschwefelsäure in Schwefelsäure und Oxystearinsäure eintritt.

Da durch Einwirkung der überschüssigen conc. Schwefelsäure einige später noch zu beschreibende Anhydride entstehen, so büssen obige Zahlen dadurch etwas an ihrer Genauigkeit ein. Auch könnten die selbst bei der grössten Vorsicht noch entstehenden Spuren schwefliger Säure, da sie natürlich die Jodzahl des Gemisches erhöhen, kleine Fehler veranlassen; und schliesslich sei noch daran erinnert, dass etwa entstehende Sulfosäuren wohl die Säurezahl des Gemisches nicht aber die Jodzahl verändern würden.

b. Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Triglyceride.

In 50 Grm. gut abgekühltes Olivenöl wurden 25 Grm. kalte, conc. Schwefelsäure sehr langsam unter Umrühren eingetragen. Unter Beobachtung der unter a) angegebenen Vorsichtsmassregeln erhält man auch hier ohne Entwicklung von schwefliger Säure eine braune, sehr zähe Masse. Dieselbe ist stark hygroskopisch und wird bei längerem Stehen an der Luft trübe.

Mit wenig Wasser gemischt und zwar nur, wenn dieses eiskalt ist, bildet sie eine schwach opalisirende Lösung; lässt man diese einige Zeit stehen, oder erwärmt man dieselbe oder verwendet man sogleich warmes Wasser, so scheidet sich ein sehr zähes, weisses, schleimiges Oel ab, welches auf der nun ebenfalls entstandenen verdünnten Schwefelsäure schwimmt.

Da die frische Masse sich auch ziemlich leicht in Petroleumäther ohne Abscheidung von Schwefelsäure löst, so scheint man es hier mit einer sehr lockeren Verbindung zu thun zu haben, welche nur in Eiswasser beständig ist. Mit mehr Wasser bildet die frische Masse eine durchsichtige Gallerte, und in sehr viel löst sie sich fast ohne Trübung auf. Durch Säuren und Salze wird das zähe, weisse Oel aus seinen Lösungen leicht wieder abgeschieden.

Von einem in bekannter Weise hergestellten Gemische von zwei Theilen Olivenöl mit einem Theil conc. Schwefelsäure wurden nach einander abgewogen:

1. 3,487 Grm. = 2,3246 Grm. Triglycerid und 1,1623 Grm. Schwefelsäure; Sättigungszahl berechnet = 52,9 Ccm., da das Triglycerid nur Spuren freier Fettsäuren enthielt. Gefunden = 43,0 Ccm. — Differenz = 9,9 Ccm.

Würden obige 2,346 Grm. Triglycerid sich mit der Schwefelsäure nach folgender Gleichung verbinden:

$$(C_{15}H_{31} - CH = CH - COO)_3C_3H_5 + 3H_2SO_4 = \left[\begin{matrix} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad SO_4H \end{matrix}\right]_3 C_3H_5,$$

so würde die in diesem Falle nöthige Schwefelsäure pro Gramm Triglycerid 15,2 Ccm. obiger Kalilauge sättigen, in vorliegendem Falle also 2,3246 × 15,2 = 35,33 Ccm. Da aber bei obiger Bindung die Hälfte der Schwefelsäure verschwindet, so berechnet sich in diesem Falle, dass $\frac{9,9 \times 100}{35,33 : 2}$ = ca. 56 % des Triglycerides mit Schwefelsäure in obiger Weise gebunden sind.

2. 3,743 Grm. = 2,476 Grm. Triglycerid. Sättigungszahl berechnet = 56,57 Ccm. — gefunden = 46,4 Ccm. — Differenz = 10 1.

Daraus folgt wie oben $\frac{10,1 \times 200}{37,6}$ = ca. 54 % an Schwefelsäure gebunden.

Von einem Gemisch von 90 Thln. Olivenöl und 30 Thln. conc. Schwefelsäure, ungefähr im Molekül Triglycerid auf drei Moleküle Schwefelsäure, wurden abgewogen:

1. 2,143 Grm. = 1,6078 Grm. Triglycerid. Sättigszahl berechnet = 24,48 Ccm. — gefunden = 16,8 Ccm. — Differenz = 7,68 Ccm. Daraus ergiebt sich $\frac{200 \times 7,68}{24,4}$ = ca. 63 %.

0,703 Grm. desselben Gemisches, enthaltend 0,5273 Grm. Triglycerid, absorbirten 187,9 Mgrm. Jod. Da die Jodzahl von Trioleïnglycerid = 860,1 ist, so enthält obige Menge $\frac{187,9}{860,1}$ = 0,2179 Grm. Triglycerid als ungesättigte Verbindung; der Rest, 0,3094 Grm. = ca. 59 % sind durch Schwefelsäure in gesättigte Verbindungen übergegangen.

2. 4,299 Grm. = 3,2243 Grm. Triglycerid. Sättigungszahl berechnet = 48,5 Ccm. — gefunden 34,5 — Differenz = 14,0 Ccm. Daraus ergiebt sich wie 1) $\frac{2 \times 14 \times 100}{49,0}$ = ca. 57 %

1,1960 Grm. = 0,897 Grm. Triglycerid absorbirten 318,5 Mgrm. Jod und enthielten $\frac{318,5}{860,1}$ = 0,37 Grm. Trioleïnglycerid; der Rest, 0,527 Grm. = 58,7 %, sind gesättigte Verbindungen geworden.

Aus den angeführten Zahlen geht zur Genüge hervor, dass auch hier wie bei der Oelsäure die Menge der gesättigten Verbindungen mit der Menge der durch Schwefelsäureaufnahme entstandenen ziemlich gut übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung bleibt bestehen, wenn die Schwefelsäure mit der Oelsäure des Triglycerides nach folgender Gleichung verbunden ist:

$$2(C_{14}H_{31} - CH = CH - COO)_3C_3H_5 + 3H_2SO_4$$
$$= \left[\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad SO_4 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \end{array}\right]_3 (C_3H_5)_2,$$

d. h. wenn neutrale Stearinschwefelsäureäther entstehen. Um hierin eine Entscheidung zu treffen, wurden folgende Versuche angestellt:

Von einem in bekannter Weise hergestellten Gemische von einem Molekül Trioleïnglycerid mit drei Molekülen conc. Schwefelsäure wurden in einen zur Hälfte mit conc. Glaubersalzlösung gefüllten Scheidetrichter 4,9410 Grm. abgewogen, dann wurde gut durchgeschüttelt, Aether zugefügt und nach einigem Stehen die Glaubersalzlösung abgelassen. Dieses wurde mehrere Male wiederholt und nun sowohl die Glaubersalzlösung als die ätherische Lösung titrirt.

Die abgewogene Menge = 3,7057 Grm. Triglycerid und 1,2353 Grm. Schwefelsäure hatte eine Sättigungszahl berechnet = 56,45 Ccm. Gefunden wurden:

a) in der Glaubersalzlösung 39,2 Ccm.,

b) in der Aetherlösung nur 2.1 Ccm., so dass die Differenz 15,15 Ccm. beträgt, welche Anzahl Kubikcentimenter einer Menge Schwefelsäure von 0,33 Grm. entsprechen, die eine Bindung so eingegangen wie oben angedeutet, d. h. dass dabei neutrale Produkte entstehen.

Von einem Gemisch von 22 Thln. Olivenöl mit 8 Thln. conc. Schwefelsäure wurden 2,076 Grm. abgewogen und in derselben Weise, wie soeben beschrieben, behandelt.

Sättigungszahl berechnet 597,8 Mgrm. — gefunden 476 Mgrm. in der Glaubersalzlösung, 18 Mgrm. im Aether, somit 103,8 Mgrm. Differenz; da aber bei doppelter Bindung der Schwefelsäure für das in 2,076 Grm. enthaltene Triglycerid 144,6 Mgrm. zur Sättigung nöthig wären, so sind in diesem Falle $\frac{103{,}8 \times 100}{144{,}6}$ = ca. 71 % an Schwefelsäure gebunden.

Von obigem Gemisch wurden abgewogen:

0,704 Grm. = 0,5161 Grm. Triglycerid; dieselben absorbirten 115,8 Mgrm. Jod, enthielten also $\frac{115,8}{860,1}$ = 0,1345 Grm. Trioleïnglycerid; der Rest = 0,3816 Grm. = ca. 74 % ist gesättigte Verbindung geworden. Der sich hierbei ergebende Unterschied von 74 — 71 = 3 % dürfte darin zu suchen sein, dass eine Menge Schwefelsäure äquivalent 18 Mgrm. KOH, welche zur Sättigung der ätherischen Lösung gebraucht wurden, als Stearinschwefelsäureglycerinäther noch in Rechnung zu stellen wäre.

Die bei den zuletzt angestellten Versuchen erhaltenen Glaubersalzlösungen wurden in stark alkalischer Lösung mit mit Kaliumhypermanganat[1]) nach der Methode von Benedict und Zsigmondy oxydirt und die Abwesenheit von Oxalsäure, d. h. von Glycerin dadurch bewiesen, entgegen den Angaben von Müller-Jacobs[2]) und A. Gohl[3]), welche leider keine Angaben über das Alter der untersuchten Produkte machen. Dass die auf Seite 4 erwähnte zweite Formel von Müller-Jacobs daher sehr unwahrscheinlich ist, braucht wohl nicht erwähnt zu werden. Ein Gleiches gilt von der auf Seite 5 erwähnten Gleichung von Liechti und Suida, da bei dieser die rechte Seite der Gleichung trotz einer Bindung von Schwefelsäure mehr Säurehydroxylgruppen enthält als die linke, d. h. dass das Gemisch eine höhere Säurezahl haben müsste, als die Summe der Bestandtheile, eine Thatsache, die allen in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen widerspricht. Wenn nun die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Trioleïnglyceride in der Hauptsache, wie gezeigt, so verläuft, dass dabei neben kleinen Mengen Stearinschwefelsäureglycerinäther (dessen Formel

$$(C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4H}{\underset{|}{CH}} - COO)_3C_3H_5,$$

s t) unangegriffenes Triglycerid bleibt, und die grössere Menge des letzteren in den neutralen Stearinschwefelsäureglycerinäther übergeht, so musste diese Verbindung eine Verseifung

[1]) Chemiker Zeitung **9**, 975.
[2]) Dingl. Journ. **251**, 254.
[3]) J. B. Wagner **1884**, S. 1121.

in zweierlei Richtung gestatten, nämlich erstens die des leichter zersetzbaren neutralen Stearinschwefelsäureäthers und dann die des Glycerinäthers.

Um hierüber einiges Nähere zu erfahren, verfuhr ich folgendermassen.

Von einem in bekannter Weise hergestelltem Gemische von 47 Grm. Triglycerid mit 9 Grm. conc. Schwefelsäure wurden 2,3735 Grm. abgewogen und sofort in alkoholischer Lösung, die gut abgekühlt wurde, titrirt. Dabei ergab sich die Sättigungszahl berechnet = 21,47 Ccm. — gefunden = 10,2 Ccm. — Differenz = 11,27 Ccm. Die hierbei erhaltene rothe Lösung — als Indicator wurde Phenolphtaleïn gebraucht — verlor bald ihre Farbe, und erst nach weiterem Zufügen von 6,1 Ccm. im Verlaufe von ungefähr 8 Stunden blieb dieselbe bestehen.

Es scheint somit, dass der zunächst entstandene neutrale Ester sich langsam in den sauren Ester und Oxystearinsäure zersetzt, da von den 11,27 Ccm., die gebunden waren, ungefähr die Hälfte im Laufe einiger Stunden frei wird.

Um hierüber Sicherheit zu gewinnen, wurden von einem Gemische von 88,4 Grm. Triglycerid mit 35 Grm. conc. Schwefelsäure abgewogen:

1. 0,8150 Grm., enthaltend 0,584 Grm. Triglycerid. Dieselben absorbirten 151,8 Mgrm. Jod, entsprechend 0,176 Grm. Triglycerid; der Rest = 0,408 Grm. war in gesättigte Verbindungen übergeführt, deren Menge $= \frac{0{,}408 \times 100}{0{,}584}$ = ca. 70%.

2. 3,581 Grm., enthaltend 2,4638 Grm. Triglycerid und 1,1172 Grm. conc. Schwefelsäure. Sättigungszahl berechnet = 64,33 Ccm. — gefunden = 41,3 Ccm. — Differenz = 23,0 Ccm. Daraus berechnet sich die Menge des an Schwefelsäure gebundenen Triglycerides zu $\frac{2 \times 23{,}0 \times 100}{64{,}3}$ = ca. 71,6%.

3. 2,558 Grm. = 1,8328 Grm. Triglycerid. Daraus berechnet sich die Verseifungszahl des Triglycerides = 348,2, die Sättigungszahl der Schwefelsäure = 882 Mgrm., die totale Sättigungszahl = 1230,2 Mgrm.

Obige 2,558 Grm. wurden nach dreistündigem Stehen titrirt und verbrauchten 631,87 Mgrm. KOH; beim darauf folgenden Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali wurden weitere 373,12 Mgrm. gebunden, im Ganzen 1004,99 Mgrm., so dass die Differenz = 225,01 ist.

Mit Zugrundelegung einer Mittelzahl aus 1) und 2) also $= \frac{70 + 71,6}{2} = 70,8$ müssten bei Bildung des neutralen Schwefelsäureäthers in diesem Falle $70,8 \times \frac{2 \times 348,2}{100}$ $= 493,05$ Mgrm. verschwunden sein. Welche Zahl zu der nach dem Kochen mit alkoholischem Kali gefundenen im Verhältniss wie 2 : 1 steht, und daraus lässt sich schliessen, dass dabei eine Spaltung im Sinne der folgenden Gleichung vor sich geht:

$$\left[\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad SO_4 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \end{array}\right]_3 (C_3H_5)_2 + 3\,KOH$$

$$= \left[\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad SO_4K \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array}\right]_3 (C_3H_5)_2 .$$

Dass diese Zersetzung auch schon beim Stehen eintritt, zeigt sich darin, dass beim Kochen mit alkoholischem Kali nur 373,12 – 348,2 = 24,92 Mgr. für entstehende Stearinschwefelsäure noch gebunden werden konnten; die andere Menge war bereits während des dreistündigen Stehens entstanden. Dasselbe folgt aus:

4. 1,8300 Grm. = 1,3312 Grm. Triglycerid. Berechnet wurde die Verseifungszahl des Triglycerides = 249,13 Mgrm., die Sättigungszahl der Schwefelsäure = 604,4 Mgrm., im Ganzen = 853,53 Mgrm. Nach sechsstündigem Stehen wurden gebraucht in der Kälte 433,12 Mgrm., beim Kochen 255,0 Mgrm., im Ganzen = 688,12 Mgrm., somit die Differenz = 165,41 Mgrm. Aehnlich wie unter 3) ergiebt sich hier 352,7 Mgrm., ebenfalls fast das Doppelte des gefundenen Unterschiedes.

Die Differenz zwischen der Menge Kali, nöthig zur Zersetzung der vorhandenen Triglyceride und der beim Kochen gebundenen Menge hier = 255,0 — 249,13 = 5,87 Mgrm., diente also zur Zersetzung der nur kleinen Menge noch nicht zersetzten neutralen Schwefelsäureesters.

Es sei hier noch angeführt, dass die Zersetzung des letzteren durch wässrige Kalilauge nur sehr langsam vor

sich geht, dass sich aus frischen Gemischen dabei zunächst ein weisses, schleimiges Oel abscheidet, dessen Menge mit dem längeren Stehen der zur Zersetzung verwendeten Massen abnimmt, eine Thatsache, die sich dadurch erklärt, dass der Glycerinäther des neutralen Esters wohl in Wasser, nicht aber in einer Kaliumsulfatlösung löslich ist, während die Kalisalze des sauren Esters wohl aufgelöst werden bei Gegenwart von Salzen.

Dass aber auch, und namentlich bei längerem Stehen, mit conc. Säure eine Spaltung in Glycerin und substituirte Fettsäuren stattfindet, dürfte aus folgenden Versuchen wohl klar werden:

Von einem Gemisch von 88 Thln. Olivenöl mit 32 Thln. conc. Schwefelsäure wurden in längeren Zwischenräumen abgewogene Mengen in der Kälte und dann durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren des Ueberschusses untersucht und dabei gefunden:

1. 2,076 Grm., deren Sättigungszahl sich zu 597,88 Mgrm. berechnet, wurden wie auf S. 16 angegeben, sofort mit conc. Glaubersalzlösung unter Hinzufügung von Aether ausgewaschen, und dann beide Lösungen titrirt. Die erste gebrauchte 467,0 Mgrm., die zweite 18 Mgrm., so dass sich eine Differenz = 597,88 — (467 + 18) = 102,88 ergiebt. Da auch hier in der Hauptsache eine doppelte Bindung der Schwefelsäure angenommen werden muss, so berechnet sich, dass $\frac{102{,}88 \times 200}{289{,}2}$ = ca. 71 % an Schwefelsäure gebunden sind.

In bekannter Weise wurde die Menge der gesättigten Verbindungen durch die Jodzahl bestimmt und dabei 73,2% gefunden.

2. 2,757 Grm., deren Sättigungszahl = 794,01 Mgrm. war, gebrauchten 670,0 Mgrm., so dass die Differenz = 124,01 wird. Daraus berechnet sich wie oben $\frac{124{,}01 \times 200}{384{,}0}$ = ca. 64%, welche mit Schwefelsäure verbunden sind, d. h. da diese Titration nach drei Stunden ausgeführt wurde, dass in dieser Zeit 71 — 64 = 7 % sich bereits zersetzt hatten.

3. 2,692 Grm., mit einer Sättigungszahl = 775 Mgr., titrirten nach 24 Stunden 750 Mgrm., und man müsste also annehmen, dass nun fast alle Schwefelsäure wieder frei geworden. Zersetzt man nun aber eine solche Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unter Hinzufügung von Glaubersalz, so scheidet sich ein Oel ab, welches noch viel Schwefel enthält und auch fast wasserlöslich ist.

Es mussten also obige 750 Mgrm. nicht nur zur Sättigung der Schwefelsäure und der Stearinschwefelsäure gebraucht worden sein, sondern sie hatten zum grossen Theil auch zur Sättigung derjenigen Fettsäuren gedient, welche durch theilweise Zersetzung der vorhandenen Triglyceride entstanden waren. Im Folgenden gebe ich die Zahlen dafür:

4. 3,500 Grm., mit einer Sättigungszahl = 1008,0 Mgrm., gebrauchten in der Kälte 1050 Mgrm. und bei darauf folgendem Kochen 281,25 Mgrm.

Da zur Zersetzung des in obiger Menge enthaltenen Triglycerides 487,55 Mgrm. nöthig sind, so sind noch $\frac{281{,}25 \times 100}{487{,}55} = 57\,\%$ unzersetzt. Der Rest, entsprechend 206,3 Mgrm., ist als Fettsäure in 1050 Mgrm. bereits mittitrirt, so dass zur Sättigung der Schwefelsäure und der Stearinschwefelsäure wirklich nur 1050 — 206,3 = 843,7 Mgrm. gebraucht worden sind. Aus der sich nun ergebenden Differenz von 1008 — 843,7 = 164,3 Mgrm. berechnet sich nun, dass bei einfacher Bindung noch $\frac{164{,}3}{487{,}55} = 33\,\%$ Triglycerid an Schwefelsäure gebunden sind.

Während also das Triglycerid fast zur Hälfte bereits zersetzt war, ist die Stearinschwefelsäure, deren Menge sich aus 1) zu 35,5 % berechnet, noch fast unzersetzt geblieben. Durch längeres Stehen, schneller aber durch directe Verseifung mit Kalilauge erzielte ich wohl eine vollständige Zersetzung der Triglyceride, aber selbst nach dreimal achtstündigem Kochen, entgegen der Angabe von Liechti und Suida, keine schwefelfreien Produkte. Die durch Salzsäure aus den Kaliverbindungen abgeschiedene Masse ist vielmehr, wie aus dem Angeführten hervorgeht, ein Gemisch von Oelsäure mit Oxystearinsäure und Stearinschwefelsäure, sie hat einen Schmelzpunkt von 50°—58°, reagirt stark sauer, löst sich in Alkalien zu schäumenden Flüssigkeiten und bildet feste und zähe Salze der Metalle und Erden, welche leicht in Aether löslich sind. Dass Liechti und Suida aus dem zur Reinigung dargestellten Kupfersalz durch Digeriren mit Salzsäure eine schwefelfreie Masse erhielten, ist bei der Zersetzbarkeit der Stearinschwefelsäure leicht zu begreifen, aber ebenso deutlich ist es, dass das von Liechti und Suida Oxyölsäure genannte Produkt ein Gemisch von Oel-

säure mit Oxystearinsäure war, denn schon durch einmaliges Umkrystallisiren erhielt ich Krystalle von 70°—71° Schmelzpunkt. Auch die von Liechti und Suida (vergl. S. 5) beschriebene Verbindung von der Formel $C_{12}H_{82}O_{12}S$ scheint als ein Gemisch von unzersetztem Trioleïnglycerid und der folgenden Verbindung aufzufassen zu sein:

$$\left[\begin{array}{l} C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_4H}{\underset{|}{CH}}-COO \\ C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COO \end{array}\right]_3 C_3H_5$$

und es erklären sich dann alle der vermuthlichen Verbindung zugeschriebene Eigenschaften und deren Zersetzung durch Alkalien und Säuren.

Nachdem nun in dem bisher Mitgetheilten in der Hauptsache von dem Verlauf des Processes im Allgemeinen die Rede gewesen, nachdem dabei gezeigt wurde, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Oelsäure vorwiegend saure Ester, hingegen bei derjenigen auf Triglyceride neutrale Ester entstehen, welche sich später in saure zersetzen, erübrigt es nun noch, die Constitution derselben genauer zu ermitteln.

α-Stearinschwefelsäure,

$$C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_4H.}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

Man erhält dieselbe, indem man ein frisch bereitetes Gemisch von einem Molekül Oelsäure mit einem Molekül Schwefelsäure mit eiskalter Glaubersalzlösung von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, das so erhaltene Produkt in Aether auflöst und nun diese Lösung mit reinem Wasser ausschüttelt. Es geht dann neben der α-Stearinschwefelsäure auch stets Oelsäure mit in Lösung und, um diese zu entfernen, empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Eine auf ihren Gehalt an Oelsäure durch Bestimmung der Jodzahl untersuchte Probe wurde soweit neutralirt, dass die gesammte Stearinschwefelsäure und nur ein kleiner Theil der Oelsäure gebunden war, dann wurde mit Aether aus-

geschüttelt, und die wässrige Lösung nun mit einem Ueberschuss von Chlornatrium versetzt. Dadurch wurden kleine Mengen Aether und etwas noch gelöste Oelsäureseife abgeschieden, während die nun bleibende Lösung eines Salzes der Stearinschwefelsäure ölsäurefrei war. Wurde diese nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die abgeschiedene Säure mit Aether aufgenommen, so erhielt man durch Verdampfen desselben eine braune zähe Flüssigkeit, welche löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in verdünnten Säuren und Salzlösungen war.

Ihre Lösung in Wasser reagirt sehr stark sauer, und beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit Kochsalzlösung wird von der Aetherlösung unter Entstehen eines Natriumsalzes Natrium aufgenommen, ein Grund, warum im Obigen an Stelle der Kochsalzlösung Glaubersalzlösung gebraucht wurde. Beim Stehen mit Wasser, schneller mit nicht zu verdünnten Säuren und namentlich beim Kochen wird sie zersetzt, aber nicht wie man annehmen sollte, in α-Oxystearinsäure allein, sondern die Zersetzung geht sofort weiter, und es entsteht unter Wasserabspaltung aus der letzteren ein Anhydrid.

Lässt man α-Stearinschwefelsäure möglichst wasserfrei längere Zeit stehen, so dokumentirt sich die doch noch eintretende Zersetzung in der Abscheidung deutlicher, weisser Krystalle, die sich als α-Oxystearinsäure erwiesen.

Wurde ein von überschüssiger Schwefelsäure befreites Gemisch in Wasser gelöst und dann mit Magnesia neutralisirt, so erhielt man auch hier eine fast ölsäurefreie Lösung des Magnesiumsalzes neben Magnesiaölsäureseife und, wie es scheint, basischen Salzen der α-Stearinschwefelsäure. Wurde die Lösung des Magnesiumsalzes wie oben durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure in Aether aufgenommen, so erhielt man dasselbe Produkt wie oben.

Es braucht kaum angeführt zu werden, dass auch aus dem Produkt der Einwirkung auf Triglyceride nach Verseifen mit Kalilauge, Zersetzen mit Salzsäure und Behandeln der Masse mit Aether und Wasser, oder mit Magnesia Salze

der α-Stearinschwefelsäure erhalten werden konnten, doch gab dieser Weg, wie auch leicht erklärlich, stets viel geringere Mengen.

Da die in oben beschriebener Weise hergestellte braune, zähe Flüssigkeit bei den vorgenommenen Untersuchungen niemals Jod absorbirte, so kann dieselbe niemals als eine Oelsäureverbindung betrachtet werden. Um nun noch zwischen den folgenden beiden Formeln, deren erste von Ssabanejew, zu entscheiden (vergl. auch S. 6):

$$C_{15}H_{31} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{SO_3H}{|}}{CH} - COOH$$

und

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\underset{SO_4H}{|}}{CH} - COOH$$

wurden in einer Silberschale verschiedene Proben sowohl mit der vierfachen Menge Kali — als auch Natron, ja selbst Kali unter Zufügung von Aetzkalk verschmolzen.

Bei keinem der angestellten siebzehn Versuche wurde auch nur eine Spur von schwefliger Säure gefunden, obgleich die Schmelzen auch bis zu sehr hohen Temperaturen gemacht wurden. Die durch Salzsäure aus denselben abgeschiedenen Fettsäuren enthielten neben leicht daraus darstellbarer α-Oxystearinsäure wechselnde Mengen noch unzersetzter α-Stearinschwefelsäure, doch wollte die Darstellung, resp. Isolirung einer Dioxysäure mir nicht gelingen (vergl. S. 6). Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass man es hier nicht mit einer Oxysulfonsäure, sondern mit einer Stearinschwefelsäure zu thun hat, welche Ansicht aus den Analysen der Salze hervorgeht.

Von einer Elementaranalyse der in oben beschriebener Weise dargestellten reinen Säure wurde abgesehen, da diese selbst nach langem Stehen im Exsiccator immer noch Mengen Wasser enthielt, welche die Richtigkeit der Elementaranalyse in Frage stellen. Dieses ging daraus hervor, dass bei vielen ausgeführten Schwefelbestimmungen, und zwar durch Verpuffen mit Salpeter und Soda und Fällen der

entstandenen Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbarium, folgende Zahlen erhalten wurden:

Gefunden im Min.: 57,9% $BaSO_4$, im Max.: 60,2% $BaSO_4$, während die Rechnung 8,42% Schwefel, entsprechend 61,31% $BaSO_4$ ergiebt, der Maximalgehalt an reiner Säure betrug also 98,52%.

Auch durch Titration der reinen Säure ergab sich dies; dieselbe gebrauchte pro Gramm 292,4 Mgrm., daher ergiebt sich das Molekulargewicht $= \frac{56000}{292,4} = 191,7$, resp., da die Säure, wie aus der folgenden Beschreibung einiger Salze hervorgeht, zweibasisch ist, $2 \times 191,7 = 383,4$. Da das berechnete Molekulargewicht 380, so muss die angewendete Substanz neutrale Stoffe enthalten, in diesem Falle Wasser.

α-Stearinschwefelsaures Kalium.

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4K}{\underset{|}{CH}} - COOK$$

Fügt man zu einer wässrigen Lösung reiner Säure, welche mit etwas Phenolphtalein versetzt war, langsam verdünnte Kalilauge, so tritt je nach der Verdünnung die Rothfärbung früher oder später ein; niemals aber erhielt man in diesem Falle neutrale Lösungen, da, wie es scheint, zunächst das Schwefelsäurehydroxyl gebunden, und da die durch Sättigung des Fettsäurehydroxyls entstehenden Salze, wie die meisten Seifen, alkalische Reaction zeigen.

Um also das Kalisalz rein zu erhalten, wurde eine alkoholisch-ätherische Lösung der Säure mit überschüssigem Kaliumcarbonat längere Zeit geschüttelt, durch Abfiltriren vom ungebundenen Carbonat getrennt, und gab dann durch Abdampfen das Kaliumsalz als eine hellbraune, schmierige Seife, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus keinem der Lösungsmittel konnte es in Krystallen erhalten werden. Handelte es sich um die Darstellung einer neutralen, wässrigen Lösung behufs Darstellung anderer Salze, so versetzte ich die wässrige Lösung mit Quecksilberchloridlösung und dann bis zum Entstehen einer deutlichen Trübung mit Kalilauge. Durch Filtration erhielt man eine Lösung, welche im Folgenden zur Darstellung der Salze gebraucht wurde.

Zwei Proben des bei 125° längere Zeit getrockneten Kalisalzes wurden durch langsames Abrauchen mit conc. Schwefelsäure untersucht und ergaben:

I. Angewendet 0,7649 Grm.; gefunden 0,2853 Grm. K_2SO_4 = 37,29 %.

II. Angewendet 0,5723 Grm.; gefunden 0,2164 Grm. K_2SO_4 = 37,81 %. Berechnet für $C_{18}H_{34}SO_6K_2$ = 38,16 %.

Da diese Zahlen, vielleicht wegen geringen Wassergehaltes, nicht gut stimmten, wurden von der Lösung eines neutralen Kalisalzes je 20 Ccm. abgemessen. In I wurde der Kaliumgehalt wie oben bestimmt und dabei 0,3642 Grm. K_2SO_4 gefunden. II wurde mit Soda zur Trockne gebracht, und durch Schmelzen mit Salpeter und Ausfällen mit Chlorbarium die Schwefelsäure bestimmt. Gefunden wurden 0,4825 Grm. $BaSO_4$. Wir bekommen dann $K_2 : SO_3 = \frac{0,3642}{174} : \frac{0,4825}{233}$ = 2093 : 2071, d. h. das Kalisalz hat wirklich die Zusammensetzung wie oben angegeben.

α-Stearinschwefelsaures Natrium.

Die Darstellung des Natriumsalzes geschieht, wie die des Kaliumsalzes. Auch bildet dasselbe eine Seife, welche aber im Gegensatz zur Kaliumverbindung nach einiger Zeit durch Ausscheidung sehr feiner Kryställchen trübe wird. Auch hier wurde das Verhältniss von Natrium zur Schwefelsäure aus einer Lösung bestimmt und dabei gefunden:

in I. 0,2563 Grm. Na_2SO_4; in II. 0,4180 Grm. $BaSO_4$, so dass $Na_2 : SO_3 = \frac{0,2563}{142} : \frac{0,4180}{233} = 1805 : 1794$,

d. h. es kommt dem Natriumsalz folgende Formel zu:

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4Na}{\underset{|}{CH}} - COONa$$

und hat dasselbe auch dem Kaliumsalz ähnliche Eigenschaften.

α-Stearinschwefelsaures Ammonium.

Dasselbe bildet ebenfalls eine Seife mit ähnlichen Eigenschaften wie das Kalium- und Natriumsalz.

Es sei hervorgehoben, dass wegen einer beim Kochen der neutralen Lösung eintretenden Zersetzung unter Ammo-

niakabspaltung von einer Analyse abgesehen wurde, doch kommt ihm vermuthlich die Formel zu:

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4(NH_4)}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COO(NH_4)$$

α-Stearinschwefelsaures Barium.

Versetzt man eine vollkommen neutrale Lösung eines Alkalisalzes mit Chlorbariumlösung, so erhält man einen pulvrigen, weissen Niederschlag, der beim Trocknen gelblich wird. Derselbe ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse des bei 125° getrockneten Pulvers, welches bei dieser Temperatur sich zusammenballt, ergab folgende Zahlen durch Abrauchen mit H_2SO_4:

Angewendet 0,8030 Grm. Gefunden 0,3595 Grm. $BaSO_4 = 44{,}7\%$.
Berechnet für $C_{15}H_{31}CH_2\underset{\displaystyle SO_4-Ba}{\overset{\displaystyle |}{C}}HCO_2$ 45,24 % $BaSO_4$,

so dass man es hier mit dem neutralen Bariumsalze zu thun hat.

Kocht man dieses einige Zeit mit verdünnter Essigsäure, so verwandelt es sich in eine zähe Masse, während die Essigsäure Barium aufgenommen hat. Das so erhaltene Salz war leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, unlöslich aber in Wasser. Da es beim Trocknen schon unter 100° zersetzt wird, so wurde eine beliebige, gut durch Kneten mit Wasser ausgewaschene Menge durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Bestimmen des Bariums und der Schwefelsäure untersucht. Es gaben 1,4736 Grm. erstens als nach dem Ansäuern der Schmelze unlösliches Bariumsulfat 0,3720 Grm. und zweitens als durch Chlorbarium fällbare Schwefelsäure 0,3792 Grm. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass man es hier mit einem sauren Salze zu thun hat, welchem, da Barium zu Schwefelsäure wie 1:2, die Formel zukommt:

$$\left[C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4-}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOH\right]_2 Ba.$$

Es geht wohl daraus hervor, dass die neutralen Salze auch eine doppelte Formel haben, da durch Essigsäure nur die Carboxylgruppe zurückgebildet wird, wie folgt:

$$C_{15}H_{31}-CH_2-CH(SO_4)-COO-Ba-OOC-CH(SO_4)-CH_2-C_{15}H_{31}$$

Alle Versuche basische Salze herzustellen schlugen fehl, sowohl in ammoniakalischer Lösung als durch Anwendung überschüssigen Bariumhydroxydes. Auch gelang mir die Darstellung eines löslichen Bariumsalzes in keiner Weise. Ob Ssabanejew, welcher ein solches erwähnt, darunter Lösungen von Doppelsalzen versteht, welche man erhält, indem man zu einer neutralen Alkalisalzlösung eine Bariumlösung so lange hinzufügt, als der anfangs entstehende Niederschlag sich noch wieder auflöst, konnte ich nicht entscheiden, ebensowenig wie es mir gelingen wollte, zwischen der Menge verbrauchter Bariumlösung und der Menge des angewendeten Alkalisalzes irgend ein festes Verhältniss festzustellen, so dass man hier wie auch bei ähnlichen Erscheinungen der Kupfersalze nicht von Doppelsalzen sprechen kann.

α-Stearinschwefelsaures Kupfer.

Fällt man eine Lösung des Magnesiumsalzes, dessen Darstellung S. 23 beschrieben, nach dem Aufkochen und Abfiltriren der sich ausscheidenden basischen Salze mit Kupferacetat, so erhält man einen blassgrünen, pulvrigen Niederschlag, der sowohl beim Trocknen durch Wärme als auch unter dem Exsiccator in eine grüne, durchscheinende, hornähnliche Masse mit sehr verschiedenem Wassergehalte übergeht. Aus diesem Grunde wurde auch hier bei einer längere Zeit getrockneten Probe das Verhältniss zwischen Kupfer und Schwefelsäure festgestellt und zwar ebenfalls wie oben ausgeführt.

Angewendet 0,4570 Grm. Gefunden 0,1321 Grm. CuO und 0,1682 Grm. $BaSO_4$, so dass $Cu : SO_3 = \frac{0,1321}{79,5} : \frac{0,1682}{233} = 1,66 : 0,72$.

Man hat es hier also mit einem basischen Salze zu thun, dem vielleicht die Formel:

$$C_{15}H_{31}-CH_2-CH(SO_4-Cu-OH)-COOCu-OH$$

zukommt, doch scheint es, als ob obiges Salz auch noch Spuren Kupferhydroxyd enthält, wodurch das Verhältniss 1 : 2 etwas verändert wird.

Fällt man aber eine neutrale Alkalilösung mit Kupfersulfat, so erhält man einen grünen, wasserhaltigen Syrup, der wie oben untersucht, folgende Zahlen ergab:

1,2415 Grm. gaben 0,2074 Grm. CuO und 0,5954 Grm. $BaSO_4$, d. h. $Cu : SO_3 = \frac{0{,}2074}{79{,}5} : \frac{0{,}5954}{233} = 2{,}608 : 2{,}55$.

Das untersuchte Salz ist ein neutrales, dem die folgende Formel zukommt:

$$C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_4}{\underset{|}{CH}}-COO-Cu-COO-\underset{\displaystyle SO_4}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_{15}H_{31}$$

Durch Behandeln dieses Salzes mit wenig verdünnter Essigsäure löst es sich auf, wahrscheinlich unter Entstehen eines Salzes von der Formel:

$$\left[C_{15}H_{31}-CH_2\,CH(SO_4)-COOH\right]_2 Cu.$$

Die Darstellung dieses Salzes in analysirbarer Form gelang mir nicht.

Es sei nun noch angeführt, dass das Silbersalz ein sehr gelatinöses, das Zinksalz ein gelbliches und das Eisensalz ein braunes Oel bilden.

α-Oxystearinsäure.

Man erhält dieselbe durch Zersetzung der α-Stearinschwefelsäure oder eines ihrer Salze durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren. In diesem Falle ist sie nie rein, sondern stets mit einem in Alkohol schwer löslichen Anhydrid gemischt, von dem man sie durch wiederholtes Umkrystallisiren befreien muss.

Leichter erhält man sie rein aus dem auf S. 21 erwähnten Gemisch von 50°—58° Schmelzpunkt, indem man dieses aus Aether krystallisiren lässt, und die erhaltenen Krystalle bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Es sei an dieser Stelle angeführt, dass die durch Zer-

setzung von Stearinschwefelsäure erhaltene Masse, obschon die angewendete Substanz kein Jod absorbirte, doch eine Jodzahl bis 42,1 im Maximum hatte. Auch erhielt ich feste, ölsäurefreie Fettsäuregemische von 71°—73° Schmelzpunkt, in welchen bei längerem Erhitzen auf 200° ebenfalls Oelsäure wiedergebildet wurde. Beide Thatsachen deuten darauf hin, dass in der ursprünglichen Stearinschwefelsäure neben grossen Mengen α-Verbindung sich auch kleine Mengen β-Stearinschwefelsäure vorfinden, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren in β-Oxystearinsäure, resp. in Oelsäure zerfallen. Die Reindarstellung der β-Verbindung gelang nicht.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltene α-Oxystearinsäure bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 81°—81,5°. Dieselben lösen sich in Alkohol und leicht in Aether.

Die Elementaranalyse[1]) ergab für 0,3303 Grm. Substanz 0,3573 Grm. H_2O = 0,0397 Grm. H = 12,019 % und 0,8710 Grm. CO_2 = 0,2375 Grm. C = 71,9 %.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$:	Gefunden:
C = 72,0 %	71,9 %
H = 12,0 %	12,019 %.

Mit den Alkalien bildet die α-Oxystearinsäure harte Seifen und aus diesen wurden die folgenden Salze dargestellt.

α-Oxystearinsaures Calcium.

Aus einer neutralen Kaliumsalzlösung durch Fällen mit Chlorcalcium, Auswaschen, Trocknen und Umkrystallisiren des erhaltenen weissen Pulvers in einem Extractionsapparat mit Alkohol wurden kleine Krystalle erhalten.

0,424 Grm. derselben gaben beim starken Glühen 0,0379 Grm. CaO = 8,93 %. Berechnet 8,77 % CaO für

$$[C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(OH) - COO]_2Ca.$$

α-Oxystearinsaures Kupfer.

In ähnlicher Weise wie oben dargestellt, bildet dasselbe ein grünes Pulver, von dem 0,7453 Grm. nach dem Glühen

[1]) Herr Prof. Hoogewerf zu Delft hatte die Freundlichkeit, dieselbe auszuführen.

und Abrauchen mit etwas Salpetersäure 0,1003 Grm. CuO = 13,45% ergaben. Berechnet 12,01% für

$$[C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(OH) - COO]_2Cu.$$

α-Oxystearinsaures Blei.

Bildet, wie oben dargestellt, ein weisses, zähes Pulver.

0,4274 Grm. desselben ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure 0,1621 Grm. $PbSO_4$ = 37,9%. Berechnet 37,64% für

$$[C_{15}H_{31} - CH - CH(OH) - COO]_2Pb.$$

Um nun zu zeigen, dass man es wirklich mit einer α-Verbindung zu thun hatte, wurden 50 Grm. reiner Oxystearinsäure in einem Trockenkasten ungefähr 4 Stunden auf 200° erhitzt. Die Krystalle waren in einen mit wenig feinen Kryställchen durchsetzten braunen Syrup verwandelt worden, dessen Säurezahl von 186,6 auf 71,3 gefallen war.

Durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol, besser aber durch genaues Neutralisiren der noch vorhandenen Säure und Ausschütteln der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung mit Petroleumäther, erhielt man eine zähe, braune Masse, welche neutral reagirte. Es war also ein Anhydrid entstanden und zwar dasselbe, welches auf S. 29 erwähnt wurde. Von einer Elementaranalyse wurde wegen Mangel eines Kennzeichens der Reinheit der syrupähnlichen Masse abgesehen.

Beim Stehen mit wässrigen Alkalien nimmt, wie es scheint, die braune Masse Wasser auf und geht in eine nun auch Salze bildende Säure über. Von diesen Salzlösungen wurde zu verschiedenen Zeiten ein Calciumsalz dargestellt, dessen Gehalt allmählich zunahm, ohne jedoch weder im Anfang noch nach mehreren Tagen genau auf eine einfache Formel zu passen.

Kocht man aber das Anhydrid mit Kalilauge längere Zeit, so lässt sich aus der Seifenlösung leicht eine Fettsäure von 79°—80° Schmelzpunkt abscheiden.

Aus diesen Thatsachen geht zur Genüge hervor, dass die untersuchte Oxystearinsäure eine α-Verbindung ist, welche unter Wasserabspaltung leicht in die Säure

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COOH$$
$$C_{15}H_{31}CH_2 - CH\,COO$$
$$OH$$

oder das Anhydrid:

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - CO$$
$$O \quad\quad O$$
$$OC - \quad -CH - CH_2 - C_{15}H_{31}$$

übergeht; dass unter geeigneten Verhältnissen auch wieder eine Wasseraufnahme stattfindet, haben wir auch gesehen.

Aus den Produkten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure gelang es mir nach Neutralisiren der Masse und Ausschütteln der alkoholischen Lösung mit Petroleumäther neben obigem zähem Anhydrid durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ein zweites festes Anhydrid in feinen, weissen Krystallblättchen von 47°—48° Schmelzpunkt darzustellen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol und Aether, in Alkalien nur beim Kochen.

Die Elementaranalyse[1]) der gut getrockneten Substanz ergab für 0,3086 Grm. 0,4342 Grm. H_2O = 0,04924 Grm. H = 12,1 % und 1,1180 Grm. CO_2 = 0,30491 Grm. C = 76,5 %.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$:	Gefunden:
C = 76,59 %	76,5 %
H = 12,05 %	12,1 %.

Obgleich diese Zahlen mit denen für Oelsäure genau übereinstimmen, so hat man es doch mit einer gesättigten Verbindung zu thun, denn die Jodzahl wurde gleich Null gefunden, und zwar in Anbetracht der neutralen Reaction und der Schwerlöslichkeit in Alkalien mit einem Anhydrid einer solchen. Wurde dieses Anhydrid mit Acetylchlorid zum Zwecke der Nachweisung noch etwa vorhandener Hydroxylgruppen längere Zeit erwärmt, so trat keine Salzsäureentwicklung ein, und schon nach zweimaligem Waschen der Reactionsprodukte mit Wasser zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 47°—48° wie vorher, d. h. die Verbin-

[1]) Herr Prof. Hoogewerf zu Delft hatte die Freundlichkeit, dieselbe auszuführen.

dung war ein inneres Anhydrid und es kommt ihr folgende Formel zu:

$$\begin{array}{lcccccc} C_{14}H_{29} - & CH & - & CH_2 & - & CH_2 \\ & | & & & & | \\ & O & \text{———} & \text{———} & \text{———} & CO \end{array}$$

Um diese noch mehr zu unterstützen, wurden aus einer durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kalilauge in der Siedehitze erhaltenen Lösung durch Fällen mit einer Calciumlösung, resp. einer Bleilösung folgende Salze dargestellt.

γ-Oxystearinsaures Calcium.

Durch Umkrystallisiren des durch Fällung erhaltenen Produktes aus kochendem Alkohol in einem Extractionsapparat wurden feine Krystalle erhalten.

0,8243 Grm. dieser Substanz ergaben beim starken Glühen 0,0742 Grm. = 9,00% CaO. — Berechn. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Ca$ = 8,77% CaO.

γ-Oxystearinsaures Blei.

Dasselbe bildete, wie oben umkrystallirt, gelbliche Flocken.

Durch Abrauchen mit conc. Schwefelsäure ergaben 0,7462 Grm. 0,2852 Grm. = 38,22% $PbSO_4$. Ber. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Pb$ = 37,64% $PbSO_4$.

Aus der Analyse der Salze ergiebt sich, dass das Anhydrid sich unter Wasseraufnahme in Alkalien zu oxystearinsauren Salzen auflöst.

Zersetzt man solche Auflösungen, resp. solche Salze durch Säuren, so scheidet sich nicht, wie man vermuthen sollte, die Säure als solche ab, sondern man erhält sofort das ursprüngliche Anhydrid, weshalb man nothgedrungen obige Salze als γ-Verbindungen und das Anhydrid als Lacton der γ-Oxystearinsäure auffassen muss. Ueber die Entstehung desselben kann bisher noch nichts Näheres mitgetheilt werden.

Schwieriger, wenn nicht gar unmöglich, war die Reindarstellung derjenigen Produkte, welche durch Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Trioleïnglyceride entstanden. Aus einem in bekannter Weise hergestelltem Gemische von einem Molekül Triglycerid mit drei Molekülen conc. Schwefelsäure wurde, wie auf S. 16 angegeben, eine von überschüssiger Schwefelsäure freie ätherische Lösung der entstandenen

Produkte hergestellt und nun versucht, durch Ausschütteln mit Wasser denselben eine wasserlösliche Verbindung zu entziehen, ähnlich wie bei der Oelsäure angegeben. War das Gemisch frisch bereitet, so erhielt man eine Emulsion, welche sich bei tagelangem Stehen nicht schied, sondern durchsichtig, gallertähnlich blieb. Benutzte man hingegen Gemische, welche längere Zeit gestanden hatten, so erfolgte sehr bald eine Trennung und zwar, wie auch Liechti und Suida angaben, um so schneller, je öfter man diese Operation wiederholt. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die neutralen Stearinschwefelsäureglycerinverbindungen mit Wasser nur eine Gallerte bilden, während die sauren, durch Wasser und verdünnte Säuren aus den neutralen entstehend, sich leicht in Wasser auflösen.

Die Reindarstellung eines neutralen Esters gelang nicht, da die durch Abdampfen einer ätherischen Lösung erhaltenen zähen Oele stets verschiedene Mengen Jod absorbirten, so dass man annehmen musste, dass in denselben noch 28% — 38% Trioleïnglycerid war.

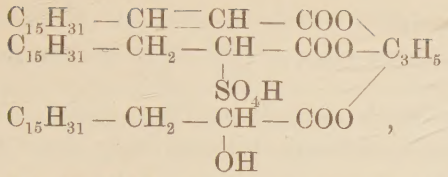
Die durch Ausschütteln einer ätherischen Lösung mit Wasser erhaltene gelbe, schäumende Flüssigkeit wurde mit Glaubersalz im Ueberschuss versetzt, wodurch sich ein mit wenig Aether gemischtes gelbliches Oel abschied, welches stark sauer, löslich in Wasser, Alkohol und Aether war. Verwendet man Chlornatrium zur Abscheidung, so erhält man immer natriumhaltige Oele, da diese Säure, wie es scheint, Salzsäure daraus frei macht.

Von dem erhaltenen gelblichen Oel wurden, nachdem es getrocknet, zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl folgende Mengen abgewogen:

1. 1,2180 Grm.; dieselben gebrauchten zur Neutralisation in der Kälte 66,7 Mgrm. und zur Zersetzung mit kochendem alkoholischem Kali 209,4 Mgrm.

2. 1,921 Grm.; dafür waren erforderlich 101,2 Mgrm., resp. 333,2 Mgrm.

Aus diesem berechnen sich die Säurezahlen zu 54,8 Mrgm. bis 52.6 Mgrm. KOH, die Verseifungszahlen aber zu 171,9 Mgrm. bis 173,9 Mgrm. KOH. Berechnet man nun diese Werthe für eine Verbindung von der Formel:

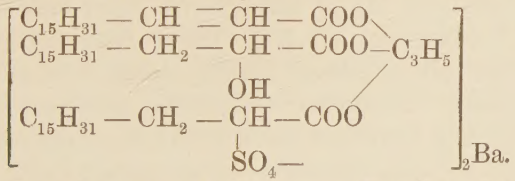


so ergeben sich die Zahlen 56 Mgrm., resp. 168 Mgrm. KOH, welche Zahlen mit den gefundenen annähernd übereinstimmen. Die Abweichungen, welche vermuthlich von Spuren Wasser und Triglycerid herrühren, machen jedoch die Existenz obiger Verbindung nicht unwahrscheinlich, so dass die Annahme eines Gemisches (vergl. S. 21) hinfällig wird. Dass diese einbasische Säure auch essigsaure Salze zersetzt, und dass man so selbige darstellen kann, wird kaum anzuführen sein.

Das Bariumsalz wurde dargestellt durch Fällen einer genau neutralisirten Chlorbariumlösung mit einer ebensolchen Säurelösung. Da dasselbe ein sehr zähes Oel bildet, welches sehr schwer in gut trockner Form darzustellen ist, so wurde in einer durch wiederholtes Umrühren mit Wasser gut ausgewaschenen Portion das Verhältniss von Barium zu Schwefel bestimmt und zwar durch Schmelzen mit Salpeter und Soda.

1,4237 Grm. gaben nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Abfiltriren 0,1501 Grm. $BaSO_4$, während die Lösung, durch Chlorbarium ausgefällt, noch 0,1517 Grm. $BaSO_4$ ergab.

Auf ein Atom Barium kommen also zwei Atome Schwefel. Berücksichtigt man nun, dass dieses Salz auch Jod absorbirte (die erhaltenen Zahlen stimmten nicht sehr gut, vielleicht wegen der Unlöslichkeit des Salzes in Alkohol), so kann man demselben die folgende Formel zuschreiben:



Das Kupfersalz mit Hülfe von Kupferacetat wie das Bariumsalz dargestellt, bildet ein grünes Oel.

Auch hier wurde bei der Analyse wie beim Bariumsalz verfahren:

1,178 Grm. gaben 0,0847 Grm. CuO und 0,2382 Grm. $BaSO_4$.

Daraus berechnet sich $Cu : S = \frac{0,0847}{79,5} : \frac{0,2382}{233} = 1,06 : 1,00$.

Das Kupfersalz auch dieser Säure bildet, ähnlich dem der α-Stearinschwefelsäure, basische Salze, deren Formel die folgende ist:

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH = CH - COO \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO - C_3H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad / \\ \qquad\qquad\quad OH \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad SO_4CuOH. \end{array}$$

Dass diese Salze durch Kochen mit Kalilauge wie Glycerinäther in Glycerin und die Kalisalze von Oelsäure, α-Oxystearinsäure und α-Stearinschwefelsäure gespalten werden, ist leicht zu verstehen. Fügt man nun zur Abscheidung der Säuren verdünnte Schwefelsäure zu einer Lösung obigen Salzgemisches und schliesslich noch Glaubersalz, so scheidet sich ein öliges Produkt ab, welches bei ungefähr 50°—54° seinen Schmelzpunkt hat.

Dasselbe löst sich fast vollkommen in Wasser, jedoch bei längerem Stehen und namentlich beim Abkühlen scheiden sich feine, weisse Kryställchen ab. Wurden diese durch eine Luftpumpe auf einem Kaltwassertrichter abfiltrirt und, ohne dieselben auszuwaschen, auf dem Wasserbade geschmolzen, so erhielt man eine Masse von 54°—58° Schmelzpunkt und eine sehr verschiedener Säurezahl. Dasselbe Produkt wurde in kleinerer Menge aus den Produkten der Oelsäure (vergl. S. 10) erhalten.

Die erhaltene Masse war schwefelhaltig und löste sich leicht in verdünntem Alkohol. Durch fractionirtes Fällen einer heissen alkoholischen Lösung durch Wasser wurden nach einander Fractionen weisser Kryställchen erhalten, welche folgende Resultate bei der Untersuchung ergaben:

I. 46°—48° Schmelzpunkt; durch die Jodzahl 23,8 % Oelsäure.
II. 43°—44° und 30,8 % Oelsäure.
III. 36°—38° und 37,2 % Oelsäure, während die Mutterlauge eine Lösung von Stearinschwefelsäure bildete.

Es erklärt sich die Abscheidung dieser Krystalle fol-

gendermassen. In dem durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedenen Säuregemisch wird aus der neben der Oelsäure darin vorhandenen α-Oxstearinsäure und α-Stearinschwefelsäure sich wahrscheinlich und namentlich bei höherer Temperatur ein neutraler Distearinschwefelsäureester von der Formel:

$$\begin{array}{ccccccc} C_{15}H_{31} & - & CH_2 & - & CH & - & COOH \\ &&&& | && \\ &&&& SO_4 && \\ &&&& | && \\ C_{15}H_{31} & - & CH_2 & - & CH & - & COOH \end{array}$$

bilden, welcher sich bei Abkühlung der wässrigen Lösung, wenn diese nicht zu lange mit Wasser gestanden hat, gemengt mit α-Oxystearinsäure und Oelsäure abscheidet, da auch für diese das Lösungsvermögen der α-Stearinschwefelsäure mit der Temperatur abnimmt. Dass Gemenge dieser Verbindungen beim Stehen mit Wasser, resp. verdünntem Alkohol sich in α-Stearinschwefelsäure und α-Oxystearinsäure zersetzen, und dass sich die letztere mit wechselnden Mengen Oelsäure durch Fällen mit Wasser daraus abscheidet, ist begreiflich.

Alle Versuche, um den neutralen Distearinschwefelsäureester aus den ihn enthaltenden Gemischen rein darzustellen, missglückten. Annähernd rein, aber noch gemischt mit α-Stearinschwefelsäure erhält man ihn, indem man von der Unlöslichkeit desselben in Petroleumäther Gebrauch macht, und zwar in der folgenden Weise. Das Gemisch von α-Oxystearinsäure, α-Stearinschwefelsäure und Oelsäure wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis etwa noch suspendirtes Wasser sich vollkommen abgeschieden hatte, und dann warm in Petroleumäther eingetragen; anfangs bildet sich damit eine gelbliche, trübe Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit sich in eine helle, ölsäure- und oxystearinsäurehaltige und eine zähe, gelbe, die Distearinschwefelsäure bildende Schicht trennt. Die letztere wurde einige Zeit zur Vertreibung des Petroleumäthers auf dem Wasserbade erwärmt und bildete dann ein bei 20^0—21^0 erstarrendes und bei 23^0—24^0 schmelzendes Oel. Dasselbe ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, in den ersten beiden nicht ohne Zersetzung.

Ich versuchte nun, durch Neutralisation mit wässriger und alkoholischer Kalilauge und Fällen der erhaltenen Kaliumsalzlösung mit Chlorbarium zunächst das Bariumsalz darzustellen. Ich erhielt dasselbe, aber beim Abrauchen einer gut getrockneten Probe mit conc. Schwefelsäure gaben 1,9035 Grm. Substanz 0,782 Grm. $BaSO_4 = 41{,}08\,\%$ $BaSO_4$. Diese, wie auch andere stets zu hoch gefundenen Zahlen — die für die Formel berechnete:

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad SO_4 \qquad\quad Ba \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad \diagup \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - CCO \end{array}$$

sollte $31{,}5\,\%$ $BaSO_4$ ergeben — beweisen deutlich, dass sich die Säure beim Auflösen in Wasser oder beim Neutralisiren sehr leicht zersetzt. Aehnliche Zahlen erhielt ich auch bei der Untersuchung andrer Salze, welche meist klebrig-pulvrige Niederschläge bilden, aber kein besonderes Interesse darboten.

Dass auch diese Salze, resp. deren Säure beim Kochen mit Säuren in der Hauptsache α-Oxystearinsäure geben, ist selbstverständlich, so dass wir die Vermehrung der festen Fettsäuren durch Schwefelsäure sowohl bei ihrer Einwirkung auf Oelsäure als auch auf Triglyceride der Entstehung dieser Verbindung zuschreiben müssen; und alle diejenigen Mittel, wie niedere Temperatur, viel Schwefelsäure und gut trockne Oelsäure, resp. Fette, welche die Entstehung der α-Stearinschwefelsäure, resp. die des neutralen Distearinschwefelsäureesters begünstigen, bewirken also auch eine Mehrerzeugung fester Fettsäure, wie solche bei der Verseifung der Fette durch Kalk mit oder ohne Autoclaven nie zu erreichen ist.

Zum Schluss sei es mir gestattet, an dieser Stelle dem Hrn. Dr. H. Yssel de Schepper für die mir während meiner Arbeit gütigst gewährte Unterstützung und Hrn. Prof. Dr. Hoogewerf zu Delft für den mir freundschaftlichst geleisteten Dienst meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Gouda, im November 1887.